

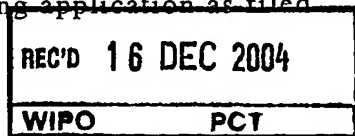
PCT/JP 2004/015352

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-357106
[ST. 10/C]: [JP 2003-357106]

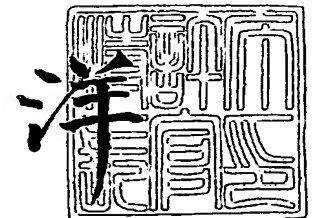
出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3109768

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------|------|
| 【書類名】 | 特許願 | | |
| 【整理番号】 | P0002675 | | |
| 【提出日】 | 平成15年10月16日 | | |
| 【あて先】 | 特許庁長官 殿 | | |
| 【国際特許分類】 | G03G 9/08 | | |
| 【発明者】 | | | |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株 | 式会社内 |
| 【氏名】 | 松岡 洋史 | | |
| 【発明者】 | | | |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株 | 式会社内 |
| 【氏名】 | 佐々木 一郎 | | |
| 【発明者】 | | | |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株 | 式会社内 |
| 【氏名】 | 鳴瀧 智充 | | |
| 【特許出願人】 | | | |
| 【識別番号】 | 000005887 | | |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 | | |
| 【氏名又は名称】 | 三井化学株式会社 | | |
| 【代表者】 | 中西 宏幸 | | |
| 【手数料の表示】 | | | |
| 【予納台帳番号】 | 005278 | | |
| 【納付金額】 | 21,000円 | | |
| 【提出物件の目録】 | | | |
| 【物件名】 | 特許請求の範囲 1 | | |
| 【物件名】 | 明細書 1 | | |
| 【物件名】 | 要約書 1 | | |

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも樹脂 (A) と、
水又は塩基性水溶液 (F) と、
必要に応じて乳化助剤 (B)、着色剤 (C)、帯電調整剤 (D)、離型剤 (E) から選ばれる成分
とを熔融混合し、
上記 (A)、必要に応じて (B)、(C)、(D)、(E) から選ばれる成分を含む組成物の水性分散体を形成する工程 (工程 I) と、上記水性分散体の会合体を形成させる工程 (工程 II) とを含むトナーの製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の製造方法で得られるトナー。

【請求項 3】

少なくとも架橋型樹脂 (A1) と、
水又は塩基性水溶液 (F) と、
必要に応じて乳化助剤 (B) と着色剤 (C) と帯電調整剤 (D) と離型剤 (E) とを熔融混練して得られるトナー用微粒子水性分散体。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナーの製造方法およびトナー、ならびにトナー用微粒子水性分散体

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒径や粒形の揃ったトナーの製造方法およびその方法で得られるトナーならびに粒形や粒形の揃ったトナー用微粒子の水性分散体に関する。より具体的には静電荷現像用トナー用の上記製造方法およびトナー、ならびにトナー用微粒子水性分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

オフィスオートメーションの発展に伴い、電子写真法を利用した複写機、プリンター、ファックス等の需要は急激に増加している。また、それらの性能に対する要求も高度化している。一般に、電子写真法を用いて可視画像を得るには、まず感光体を帯電させた後、露光し、トナーを含有する現像剤を用いて現像を行う。次いで、感光体上に形成されたトナー像を転写紙に転写した後、熱ロールなどを用いて定着する方法が採られている。このとき、現像された画像にカブリがなく、十分な画像濃度を有する鮮明な画像が形成される必要がある。また、オフセット現象が発生しないことも要求される。オフセット現象とは、上記のトナー画像を熱ロール定着方式により定着する際に、定着時に熱ロール上で熔融するトナーが定着後も当該ロール上に残存し、次に送られてくる転写紙等を汚す現象のことを指す。また、近年特に高速化、省エネルギー化の見地から、高耐久性、低温定着性の優れたものが求められている。

【0003】

一般的に用いられる静電荷現像用トナーの主体である熱可塑性樹脂には、スチレン-アクリル系樹脂（例えば、特公昭55-6895号公報（特許文献1）、特公昭63-32180号公報（特許文献2）、米国特許第5,084,368号明細書（特許文献3）等）やポリエステル系樹脂（例えば、特開昭61-284771号公報（特許文献4）、特開昭62-291668号公報（特許文献5）、特公平7-101318号公報（特許文献6）、米国特許第4,833,057号明細書（特許文献7）等）やポリオール系樹脂等（例えば、特開平11-189647号公報（特許文献8）等）が主として用いられているが、耐オフセット性、高耐久性、低温定着性等のバランスからポリエステル系樹脂が用いられる傾向にある。

【0004】

このポリエステル系樹脂を主体とする静電荷現像用トナーの製造方法としては、ポリエステル系樹脂、着色剤、必要により帯電制御剤、離型剤等をミキサー等で混合し、この混合物を二軸混練機、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーといった混練機を用いて温度100～200℃で熔融混練して各構成成分を十分に熔融混合した後、これを冷却後、ハンマーミル等で粗粉碎し、さらにエアージェットミル等で微粉碎したものを風力分級を行なって、通常8～20μmの範囲の粒子を集め、粉体混合法により表面処理剤をまぶすという混練粉碎法が一般的である。この方法で得られる静電荷現像用トナーは粒度分布が広く粗粉や微粉が多くなるため画質低下やキャリア汚染が起こりやすいという指摘がある。

【0005】

このような粉碎分級工程を含まないポリエステル系樹脂を主体とする静電荷現像用トナーの製造方法としては、ポリエステル系樹脂、必要により着色剤、離型剤等を有機溶剤に溶解し、これを水中で機械的に分散懸濁後、有機溶剤を除去して固体化してトナーを得る溶液懸濁法がある。この方法で得られるトナーは真球状の物が多くブレードクリーニングが困難となる場合がある。

【0006】

また、粉碎分級工程を含まない静電荷現像用トナーの製造方法としては乳化重合により樹脂分散液を作製し、着色剤分散液、離型剤分散液等とを混合して凝集粒子を形成させた

後、加熱融合してトナーを得る乳化重合凝集法がある。しかしながら、この方法では、樹脂の構造が乳化重合時に実質的に決定されてしまうため、樹脂設計の自由度が低いと言う問題がある。

【0007】

近年ではカラー画像への高画質化の要求が高まり、高精細な画像を得ることを目的としてトナーの小粒径化傾向が顕著になってきている。また、多彩な用途に対応させるため樹脂設計の自由度が高いことの重要性も増している。しかし、これらの要求を全て満たすトナーやトナーの製造方法はこれまで見出されていなかった。

【特許文献1】特公昭55-6895号公報

【特許文献2】特公昭63-32180号公報

【特許文献3】米国特許第5,084,368号明細書

【特許文献4】特開昭61-284771号公報

【特許文献5】特開昭62-291668号公報

【特許文献6】特公平7-101318号公報

【特許文献7】米国特許第4,833,057号明細書

【特許文献8】特開平11-189647号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明は粒径や粒形が揃い、小粒径化にも対応でき、また樹脂設計の自由度が高いトナーの製造方法およびトナーを提供しようとするものである。また、上記のトナーを効率的に得られるトナー用微粒子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の様な課題を解決する為に鋭意検討した。その結果、樹脂、水又は塩基性水溶液と必要に応じて乳化助剤、着色剤、帯電調整剤、離型剤などを熔融混合して樹脂組成物微粒子を形成する工程と、その会合体を形成する工程と、好ましくは上記会合体を融着する工程とを含む製造方法が、上記の課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。また、

すなわち、本発明は、

(1) 少なくとも樹脂(A)と、
水又は塩基性水溶液(F)と、
必要に応じて乳化助剤(B)、着色剤(C)、帯電調整剤(D)、離型剤(E)から選ばれる成分

とを熔融混合し、

上記(A)、必要に応じて(B)、(C)、(D)、(E)から選ばれる成分を含む組成物の水性分散体を形成する工程(工程I)と、上記水性分散体の会合体を形成させる工程(工程II)とを含むトナーの製造方法であり、

(2) 好ましくは、上記の製造方法で得られるトナーであり、

(3) 少なくとも架橋型樹脂(A1)と、
水又は塩基性水溶液(F)と、
必要に応じて乳化助剤(B)と着色剤(C)と帯電調整剤(D)と離型剤(E)とを熔融混練して得られるトナー用微粒子水性分散体である。

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナーの製造方法は、樹脂の種類によらず粒形、粒径の揃った粒子を得ることが出来、小粒径化にも対応できるので、精細な画質を実現することが出来る。また、混練時に種々の樹脂を混合して多彩な樹脂設計を行うことが可能なので、樹脂設計の自由度が広く、多彩な用途に見合ったトナーの製造に容易に対応することが出来る。更に、揮発性化合物の含有量を極めて少なくすることが出来るので、熱定着時の臭気の発生が殆ど無く

、コピー機を多数設置するようなオフィスにおいても快適な環境を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては重合と言う語に、共重合の意味が含まれることがあり、重合体と言う語に、共重合体の意味が含まれることがある。

【0012】

本発明で用いられる樹脂(A)は、水または塩基性水溶液に易溶で無い限り、特に制限はない。従来トナー用樹脂として用いられているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオール系樹脂、ポリエステル樹脂などが何れも好適に用いることが出来る。中でもポリエステル系樹脂(A2)が好適に用いられる。更には、ポリエステル樹脂(A2)とポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン変性ポリエステル樹脂(A3)がより好適に用いられる。またこれらの樹脂の一次構造にも特に制限無く、線状樹脂、分岐状樹脂、架橋型樹脂の何れであっても使用することが出来る。本発明で好適に用いられるポリエステル樹脂(A2)とは、一般に、少なくとも一種のジオールと少なくとも一種のジカルボン酸とを主成分として、重縮合反応を行うことによって得られる樹脂を意味する。更に、数種類のポリエステル系樹脂を混合することにより、分子量や分子量分布を調節することも出来る。

【0013】

重縮合反応を行う際の温度は、一般に、150～300℃、好ましくは180℃～270℃、更に好ましくは200℃～250℃である。反応温度が150℃未満の場合は反応時間が延び生産性が低下することがあり、300℃を超える場合は、樹脂の分解が起こることがある。

【0014】

ポリエステル系樹脂(A2)の原料として使用されるジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。これらの中でもビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましく、更にはビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましく用いられる。

【0015】

またポリエステル系樹脂(A2)の原料として使用されるジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族飽和ジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、前記の各種ジカルボン酸の無水物(例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸など)や炭素数1～6の低級アルキルエステル(例えばコハク酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フタル酸ジヘキシルエステルなど)などが挙げられる。これらの中でもアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、更にはテレフタル酸、イソフタル酸が好ましく用いられる。

【0016】

また、ポリエステル樹脂(A2)の原料として必要により、スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸

、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、5-(スルホプロポキシ)イソフタル酸、スルホプロピルマロン酸、スルホコハク酸、2-スルホ安息香酸、3-スルホ安息香酸、5-スルホサリチル酸及びこれらカルボン酸のメチルエステル類、またこれらスルホン酸のLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の金属塩類やアンモニウム塩類等のスルホン酸基含有単量体を使用することができる。この中でもスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸金属塩が好適に用いられ、その使用量は特に限定はないが、ポリエステル系樹脂(A2)の原料である全酸成分の20モル%以下が好ましく、更には10モル%以下が好ましい。

【0017】

更に、ポリエステル樹脂(A2)の原料として、必要によりグリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルビタンなどの3価以上の多価アルコールや、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸ならびにその酸無水物を用いることもできる。また、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの直鎖構造、分岐構造、不飽和構造を有する脂肪族モノカルボン酸や安息香酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族モノカルボン酸を使用することができる。また、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールを使用することもできる。これらの化合物を用いることにより、ポリエステル樹脂(A2)の分子量、T_gの調節の他、分岐構造の付与などを行うことが出来る。これらの中でもグリセリン、トリメチロールプロパン、ステアリン酸、トリメリット酸、安息香酸が好ましく、更にはトリメチロールプロパン、ステアリン酸、安息香酸が好ましく用いられる。特に、後述するポリイソシアネート等で高分子量化や架橋した(以後、ウレタン伸長と記載することがある)したポリエステル樹脂を得る際には、ポリエステル系樹脂(A2)の原料として、前記した3価以上の多価アルコールを1種以上使用することが、効率的に高分子量化させる上で好ましい。3価以上の多価アルコールの使用量は、ポリエステル系樹脂(A2)の原料である全アルコール成分(ジオールと3価以上の多価アルコールの合計量)の0.25~25モル%の範囲が好ましく、更には0.5~20モル%の範囲がより好ましい。3価以上の多価アルコールの使用量が0.25モル%未満の場合には、後述するポリイソシアネートでポリエステル樹脂(A2)をウレタン伸長する際に、一般的に高分子量化し難く、トナーの耐オフセット性や耐久性が不足することがあり、また25モル%を超えるとポリエステル系樹脂(A2)を製造する際にゲル化しやすくなり、反応速度の低下等、重縮合反応を実施し難くなる問題が生じることがある。

【0018】

ポリエステル系樹脂(A2)の水酸基価の下限は、5KOH mg/gであることが好ましい。一方上限は、100KOH mg/gであることが好ましく、更には80KOH mg/gであることが好ましい。なお、本発明において水酸基価は樹脂1g中の水酸基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和する為に必要な水酸化カリウムのmg数を言う。水酸基価が5KOH mg/g未満の場合、後述するポリイソシアネートでウレタン伸長する際に一般的に反応性が低く高分子化し難いため、トナーの耐オフセット性が不充分となる場合がある。水酸基価が100KOH mg/gを超えた場合、ポリイソシアネートでウレタン伸長する際にゲル分が多くなり過ぎ、トナーの定着性が不十分となる場合がある。また、ポリエステル系樹脂(A2)のTHF可溶成分の数平均分子量(M_n)は、1000~50000が好ましい。より好ましくは1000~20000であり、更に好ましくは1500~8000である。数平均分子量が1000未満の場合、トナーの耐オフセット性や耐久性の面で好ましくない場合があり、50000を超えた場合はトナーの定着性の面で好ましくない場合がある。また、ポリエステル系樹脂(A2)のガラス転移温度(T_g)は、30℃~80℃が好ましい。更に好ましくは40~70℃である。30℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性(保存性)が悪化する場合があり、80℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する場合がある。また、ポリエステル系樹脂(A2)の酸価の好ましい上限は100KOH mg/g、より好ましくは80KOH mg/gである。一方、下限値に特に制限はないが、より好ましくは

1 KOH mg/gである。100 KOH mg/gを超える場合、トナーの帯電安定性が低下する場合がある。尚、本発明において、酸価とは樹脂 1gを中和する為に必要な水酸化カリウムのmg数を言う。

【0019】

本発明においてポリエステル樹脂 (A2) は2種類以上を併用しても良い。この場合、それぞれの酸価や水酸基価が上記の範囲外であっても、全体のポリエステル樹脂 (A2) として酸価や水酸基価が上記の範囲に入っていることが好ましい。

【0020】

本発明で用いられる特に好ましいポリエステル系樹脂は、ポリエステル樹脂 (A2) とポリイソシアネートとの反応により得られるウレタン変性ポリエステル樹脂 (A3) である。この際には、ポリエステル系樹脂 (A2) の合計水酸基価 1モル等量に対しイソシアネート基として 0.1~2.5モル当量用いることが好ましく、更には 0.2モル当量以上、2.0モル当量以下であることが一層好ましい。イソシアネート基が、ポリエステル樹脂 (A2) の水酸基 1モル当量当たり 0.1モル当量未満であると、トナーの耐オフセット性が不十分となる場合があり、2.5モル当量を超えると、ウレタン変性ポリエステル樹脂中に未反応のポリイソシアネートが残存し、安定性、安全性に問題となる場合がある。

【0021】

本発明のポリイソシアネートとは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、テトラメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート (NBDI)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) などの芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI) などのアラルキル系ジイソシアネートなどによって代表される、1分子中に2個のイソシアネート基を含有するジイソシアネート化合物が挙げられる。また、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート (ポリメリックMDI) などの1分子中に3個以上のイソシアネート基を含有するポリイソシアネートも用いることが出来る。更に、前記の各種ポリイソシアネート類をビウレット変性、アロファネート変性、イソシアヌレート変性、ウレタン変性などの種々の変性を行った変性ポリイソシアネート類も使用することが可能である。中でも芳香族ジイソシアネートは反応性に富み、また安価であるので、最も好適に使用し得るポリイソシアネートの1つである。

【0022】

ポリエステル系樹脂 (A2) とポリイソシアネートとを反応させる方法の好適な例としては、例えばポリエステル系樹脂 (A2) を二軸混練機に供給して混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物にポリイソシアネートを注入して熔融混練する方法を挙げることが出来る。上記の方法以外での反応器としては単軸押出機、スタティックミキサーや、通常の攪拌機付きの反応器も用いることができる。

【0023】

上記の反応温度の好ましい範囲は、100~200℃、更に好ましくは140℃以上、190℃以下である。100℃以下の場合、ウレタン伸長が不十分となり耐オフセット性が悪化する場合があり、200℃以上の場合、樹脂が熱により分解する場合がある。

【0024】

また、ポリエステル樹脂 (A2) のウレタン伸長は、後述する乳化助剤 (B)、着色剤 (C)、帯電調整剤 (D)、離型剤 (E) 等から選ばれる部材の存在下に行っても良い。また、スチレン-アクリル系結着樹脂やポリオール系結着樹脂等の他の樹脂を含有せしめることも出来る。

【0025】

本発明のトナーの製造方法において、必要に応じて用いられる乳化助剤 (B) は、公知の物を制限無く用いることが出来る。本発明において、乳化助剤は、後述の樹脂 (A) を

含む組成物が水に分散したような連続相となり、水性分散体を形成することを促進する働きをするものである。具体的に好ましい乳化助剤としては、前記のスルホン酸基含有単量体とジオールやジカルボン酸や多価アルコールや多価カルボン酸等とを重縮合して得られるスルホン酸基含有ポリエステル系樹脂が挙げられる。また、スチレンスルホン酸類やスルホアルキル（メタ）アクリレート類やそれらの金属塩やアンモニウム塩とそれ以外の（メタ）アクリル酸やそのエステル類や芳香族ビニル化合物や不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類などのビニル化合物を共重合させて得られるスルホン酸基含有ビニル共重合体及びその金属塩類やアンモニウム塩類も好ましい例である。他には、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースまたはそのナトリウム塩等の水に膨潤または溶解する熱可塑性樹脂及び上記樹脂の混合物を挙げる事もできる。本発明において、ポリエステル樹脂（A2）を用いる場合には、特にスルホン酸基含有ポリエステル系樹脂が乳化助剤として好適に用いられ、この時のスルホン酸基含有単量体は全酸成分に対して3モル%以上20モル%以下で含有されることが好ましい。

【0026】

これら以外の乳化助剤としては、アニオン界面活性剤を用いることもできる。アニオン界面活性剤としては例えば第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン酸化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸塩等塩基性物質と反応してアニオン界面活性剤となるものが挙げられる。これらの界面活性剤のより具体的な化合物名は、たとえば堀口博著「合成界面活性剤」（昭和41、三共出版）に開示してある物を例示することが出来る。

【0027】

本発明のトナーの製造方法において、必要に応じて用いられる着色剤（C）としては、従来知られている染料及び顔料を使用することができる。具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、オイルブラック、アゾオイルブラックの他、より具体的な例としてニグロシン染料（C. I. No. 50415）、アニリンブルー（C. I. No. 50405）、チャコールブルー（C. I. No. azoec Blue 3）、クロームイエロー（C. I. No. 14090）、ウルトラマリンブルー（C. I. No. 77103）、デユボンオイルレッド（C. I. No. 26105）、オリेंटオイルレッド#330（C. I. No. 60505）、キノリンイエロー（C. I. No. 47005）、メチレンブルークロライド（C. I. No. 52015）、フタロシアニンブルー（C. I. No. 74160）、マラカイトグリーンオクサレート（C. I. No. 42000）、ランプブラック（C. I. No. 77266）、ローズベンガル（C. I. No. 45435）等を挙げることができる。本発明において着色剤の存在下で重合性単量体を重合せしめて表面処理した着色剤も使用することができる。着色剤水分散体は着色剤とイオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤と混合し公知の方法で水に分散させることによって得られる。

【0028】

本発明のトナーの製造方法において、必要に応じて用いられる帯電調整剤（D）としては、従来公知の物を使用することが出来る、具体的には、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、アミン系或いはイミン系化合物、サリチル酸、アルキルサリチル酸の金属化合物や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができる。ただし、イオン強度や廃水汚染の観点から水に溶解しにくいものが好ましい。

【0029】

磁性粉としては、例えばフェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれら金属を含む化合物が挙げられる。

【0030】

本発明のトナーの製造方法において、必要に応じて用いられる離型剤(E)としては、融点が70~155℃の従来知られている離型剤でを好ましく用いることが出来る。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン類の低分子量体、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やセラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、密蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス、フィッシュアトロプシュワックス及びこれらの変性物等を使用することができる。これらの離型剤は水中にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理することにより粒径1 μ m以下の離型剤水分散体が得られる。

【0031】

本発明における水または塩基性水溶液(F)の塩基性水溶液としては、水中で塩基として作用する以下の物質、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物等の水溶液が挙げられる。更に具体的には酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等の水溶液を挙げることができる。

【0032】

本発明のトナーの製造方法は上述の樹脂(A)と水又は塩基性水溶液(F)と、必要に応じて乳化助剤(B)、着色剤(C)と帯電調整剤(D)と離型剤(E)から選ばれる成分とを熔融混合し、上記(A)、必要に応じて(B)、(C)、(D)、(E)から選ばれる成分を含む組成物の水性分散体を形成する工程(工程I)と、上記水性分散体の会合体を形成させる工程(工程II)とを含む。工程Iにおいて、熔融混合の方法に特に制限はない。例えば(A)成分と(F)成分と、必要に応じて(B)~(E)成分とを一度に熔融混合しても良いが、(A)成分と、必要に応じて(B)~(E)成分とを熔融混合後、当該熔融状態の組成物に水又は塩基性水溶液(F)を添加して混合するのが均一な水分散体を得るのに好適である。また、樹脂(A)を合成しながら、(F)成分と、必要に応じて(B)~(E)成分とを熔融混合する事も可能である。上記の混合の際には、1~5mmの間隙を通過させながら混練する方法が、(A)成分と(F)成分と、必要に応じて(B)~(E)成分とを効率的に混合することが出来、上記組成物の水性分散体を形成するのに好適である。

【0033】

具体的な混合方法としては、押出機、特に2軸押出機で熔融混練する方法が挙げられる。更には、ベント部に注水口を設けた2軸押し出し機を用いて熔融混練中の組成物に水または塩基性水溶液を添加して水性分散体を形成する方法が好ましい。

【0034】

押出機による製造は連続的な製造が可能な点でも好ましく用いることが出来る。上記工程における押出機は従来公知のものであれば制限はないが、単軸または多軸スクリュウを有する押出機またはこれらを組み合わせて使用できるが、特に2軸押出機が好適に用いられる。また、原料混合物の熔融混練を行う場合、80℃~200℃で行うのが混練効率の点から好ましい。

【0035】

本発明のトナーの製造方法における工程Iでは、(A)成分と(F)成分と、必要に応じて(B)~(E)成分とを熔融混合させることにより水性分散体を得ることが出来る。

【0036】

上記の水分散体を作製するに当たり、樹脂 (A) と乳化助剤 (B) と着色剤 (C) と帯電調整剤 (D) と離型剤 (E) の合計を 100 質量% とすると、樹脂 (A) は、50～100 質量%、より好ましくは 60～100 質量% である。乳化助剤 (B) は 0% 以上 50 質量% 以下であることが好ましく、更に好ましい上限値は 40 質量% である。50 質量% を超える場合、トナーとした時の帯電安定性が悪化する場合がある。また、着色剤 (C) は 0% 以上 25 質量% 以下であることが好ましく、更には 15 質量% を上限値とすることが透明性の観点から好ましい。また、帯電調整剤は通常、0% 以上 10 質量% 以下で含有させる。また、離型剤 (E) は、樹脂 (A) 及び必要に応じて用いられる (B) ～ (D) 成分の合計を 100 質量% とした場合に、20 質量% 以下であり好ましくは 15 質量% 以下である。離型剤が 20 質量% を超える場合、トナー用樹脂微粒子水分散体の粒度分布が広がる場合がある。また、本発明において乳化助剤 (B)、着色剤 (C)、帯電調整剤 (D)、離型剤 (E) 以外の他の成分、例えば磁性粉等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することもできる。

【0037】

本発明において、水又は塩基性水溶液 (F) を供給する際、(A) ～ (F) の全量を 100 質量% として、水又は塩基性水溶液 (F) が 5～50 質量% であることが好ましく、更には 5～30 質量% であることがより好ましい。水又は塩基性水溶液が 5 質量% より低い場合または 50 質量% よりも高い場合、上記水性分散体が得られない場合がある。また、水又は塩基性水溶液を供給し更に樹脂混合物の溶融混練を行う場合、80℃～200℃で行うのが樹脂の水分散効率の点から好ましい。

【0038】

本発明において、塩基性水溶液と、ウレタン変成ポリエステル樹脂 (A3) とを組み合わせる場合、ウレタン変成ポリエステル樹脂 (A3) の合計酸価 1 モル当量に対し、塩基性水溶液の水酸基が 3 モル当量以下となるように塩基性水溶液を供給することが好ましい。3 モル当量より多い場合、上記水性分散体が得られない場合がある。

【0039】

本発明のトナーの製造方法の工程 I で得られる水性分散体中には、樹脂 (A) と、必要に応じて乳化助剤 (B)、着色剤 (C)、帯電調整剤 (D)、離型剤 (E) とを含む微粒子が形成されている。この微粒子の体積 50% 平均粒径は 0.05 μm 以上であることが好ましく、一方 5 μm 以下であることが好ましい。更に好ましくは 1 μm 未満である。5 μm を超える場合、最終的に得られる静電荷現像用トナーの粒度分布が広がる場合がある。

【0040】

本発明の上記微粒子は、本発明の上記工程 I の方法に従って得られる。従って、上記微粒子の原料樹脂採用の自由度は広い。また、その製造工程で溶媒を用いなくても粒径、粒形の揃った微粒子を得ることが出来るので、実質的に有機溶媒を含まない微粒子を容易に得ることが出来る。また、原料樹脂が架橋型、非架橋型の何れであっても、溶融流動性を有する限り本発明の方法には適用することが出来る。

【0041】

粒形、粒径の揃った架橋型樹脂を得る代表的な方法である懸濁重合法や乳化重合法では、得られる樹脂に比較的未反応モノマーが残存し易いとされているが、本発明の方法では、未反応モノマーの含有率が低い微粒子を得ることも容易である。これは、例えば、溶液重合法で得られ押出機でペレット化した樹脂をさらに押出機内架橋反応等を利用して架橋させた樹脂 (未反応モノマー含有率は少ないが、粒形、粒径の揃った微粒子を得ることはこれまで困難とされていた) を本発明の方法では適用出来ることによる。

【0042】

本発明において実質的に有機溶媒を含まないとは、上記微粒子中の有機溶媒の含有率が 200 ppm 以下のことである。特に、ポリエステル樹脂に適用した場合には、100 ppm 以下、より好ましくは 60 ppm 以下、好ましくは 30 ppm 以下を実現することが出来る。上記の有機溶媒とは、具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テト

ラリン等の芳香族炭化水素系溶剤、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤、メチレンジクロライド、四塩化炭素などのハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤などである。

【0043】

本発明においては、樹脂(A)として架橋型樹脂(A1)を用いた場合でも好適な水性分散体を得ることが出来る。特に架橋型ポリエステルや架橋型ポリオールなどの架橋型樹脂は、懸濁重合や乳化重合での合成が出来ず、また上記架橋型樹脂は、不溶性樹脂であることが多い為、溶液懸濁法も困難であるが、本発明の方法を用いれば、水分散体を容易に得ることが出来る。架橋型樹脂(A1)として特に好ましくは、ウレタン変成ポリエステル樹脂(A3)である。

【0044】

架橋型樹脂(A1)を用いた場合、特に小粒径の微粒子を含む水性分散体を得られ易い。その粒形の好ましい範囲は0.05 μ m以上、1 μ m未満、特に好ましくは0.10 μ m以上、0.70 μ m以下である。上記の水性分散体は、トナー用微粒子水性分散体として特に好ましく用いることが出来る。

【0045】

上記の水性分散体の会合体を形成する工程(工程II)において、従来公知の会合体形成方法を制限無く用いることが出来る。好ましい方法としては、例えば本発明の水性分散体が負帯電あるいは正帯電の分散液の場合、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属やアルミニウムの水溶性の塩を水に溶解したものを凝集剤として添加し会合体を形成させる方法がある。また、上記水性分散体と逆帯電のイオン性界面活性剤を添加して会合体を形成させる方法もある。上記の界面活性剤としてはアルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。また、pHの調整により会合体を形成させる方法も適用できる。この場合、本発明の水性分散体が、pHの調整により表面電位が可逆的に変化できる条件であることが好ましい。

【0046】

本発明のトナーの製造方法における工程IIにおいては、上記の水性分散体の他に、離型剤水分散体及び／又は着色剤水分散体及び／又は磁性粉水分散体を併用することもできる。この場合も上記の様な会合体形成方法を適用することが出来る。他の会合体形成方法としては、トナー用樹脂微粒子水分散体、離型剤水分散体及び／又は着色剤水分散体及び／又は磁性粉水分散体のうち少なくとも一種の水分散体を他と逆の帯電状態とし、これらを混合することにより会合体を形成する方法もある。また、上記の会合体形成法を併用することも可能である。

【0047】

本発明の工程IIにおいて、上記会合体を形成する際、トナー表面構造制御を目的として多段階で会合体を形成させても良い。例えば、トナー用樹脂微粒子水分散体と、離型剤水分散体及び着色剤水分散体の会合体を形成させた後、離型剤や着色剤がトナー表面に露出することを防ぐために、結着樹脂あるいは結着樹脂と乳化助剤から構成される水分散体を添加し会合体表面に付着させることも可能である。この際、スチレン-アクリル系結着樹脂やその他結着樹脂の水分散体を後添加して会合体表面に付着させ表面制御することも可能である。

【0048】

上記の会合体は、熱融着して粒子としての安定性を高めることが好ましい。上記の熱融着は、会合体を構成する樹脂のガラス転移温度や融点以上、且つ、該樹脂の熱分解温度以下で行い、目的のトナー形状に応じて30分以上10時間以下で行うことが好ましい。こ

の熱融着は公知の加熱装置・器具で行うことができる。

【0049】

上記の様に、微粒子水性分散体の形成、会合体の形成、好ましくは熱融着工程、更には適宜洗浄、乾燥等を行って得られた粒子は、トナーとして好適に用いることが出来る。なお、得られた静電荷現像用トナーの表面に対して該表面処理剤を添加することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー相互の間に該表面処理剤が存在することになり、現像剤の粉体流動性が向上され、かつさらに現像剤の寿命をも向上させることが出来る。具体的な表面処理剤の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコーンといった微粉末を挙げることが出来、商品名としては、AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、R972、R972V、R972CF、R974、R976、RX200、R200、R202、R805、R812、R812S、TT600、MOX80、MOX170、COK84、酸化チタンT805、酸化チタンP25（以上、日本アエロジル社、およびテグザ社製）、CAB-O-SIL L90、LM130、LM150、M5、PTG、MS55、H5、HS5、LM150D、M7D、MS75D、TS720、TS610、TS530（以上、CABOT社製）などであり、特に該表面処理剤の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良い。かかる該表面処理剤の添加量は、トナー100質量部に対して0.1～20質量部で使用する事が好適である。

【0050】

前記のトナーは特に静電荷現像用トナーとして好適に用いられる。本発明のトナーの粒径は、体積50%平均粒径で $2\sim9\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。体積50%平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ より小さい場合、帯電性が不十分となりやすく現像性が低下する場合があり、数平均粒径が $9\text{ }\mu\text{m}$ を超えると画像の解像性が低下する場合がある。

【0051】

本発明の製造方法で得られるトナーやトナー用微粒子は、有機溶媒などの揮発成分の含有量を極めて低くすることが出来るので、保存性（耐ブロッキング性）、現像安定性に優れたトナーやトナー用微粒子を容易に得ることが出来る。すなわち、トナー中に有機溶剤が残存している場合、徐々に有機溶剤が揮散してゆく時にトナー粒子内部の低分子量成分や低融点ワックス等の無極性成分がトナー粒子表面に搬送されることによるとと思われるトナーの保存性や現像性の劣化が起こりやすくなるが、本発明のトナーは、実質的に有機溶媒を含有しないためこのような現象が起きにくい。

【0052】

また、本発明の製造方法は、会合後の熱融着の時間、温度等の諸条件を変えることにより、表面形態が凹凸状であるトナーや、真球形状とはやや異なるトナーを作製することが出来る等、トナーの形状制御の自由度も広い。そのため、クリーニング性の優れたトナーを製造することが出来る。

【0053】

本発明により得られるトナーは種々の定着方法、例えば所謂オイルレスおよびオイル塗布ヒートロール法、フラツシユ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。更に、本発明のトナーは、種々のクリーニング方法、例えば、所謂ファアブラシ法、ブレード法などに用いることができるが、クリーニング工程を省略した画像形成方法でも使用できる。

【実施例】

【0054】

次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。また、各表中のデータの測定法及び判定法は次の通りである。

(分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて求めた数平均分子量（M

n) である。測定は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、以下の条件で行った。

【0055】

検出器 ; SHODEX RI-71S(昭和電工製屈折率計)
移動相 ; テトラヒドロフラン
カラム ; 昭和電工製KF-G 1本、KF-807L 3本、KF800D 1本
を直列に接続した。

流速 ; 1.0 ml/分
試料 ; 0.25% THF 溶液

【0056】

なお、測定の信憑性は上記の測定条件で行ったNBS706ポリスチレン試料($M_w=288,000$, $M_n=137,000$, $M_w/M_n=2.11$)の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認した。

【0057】

(粒径)

体積50%平均粒径をマイクロトラックHRA(マイクロトラック社製)にて測定した。

【0058】

(定着性)

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は210 mm/secとし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製)により、0.5 Kg fの荷重をかけ、10回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が60%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃, 相対湿度55%)とした。

【0059】

| | | |
|-----|--------------------|--------|
| 1 ; | 最低定着温度 \leq | 170℃ |
| 2 ; | 190℃ \geq 最低定着温度 | > 170℃ |
| 3 ; | 最低定着温度 | > 190℃ |

【0060】

(耐オフセット性)

上記最低定着温度の測定に準じておこなった。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察した。前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、上記複写機の雰囲気は、温度22℃, 相対湿度55%とした。

【0061】

| | | |
|-----|------------------|-------------|
| 1 ; | オフセット発生温度 \geq | 240℃ |
| 2 ; | 240℃ > オフセット発生温度 | \geq 220℃ |
| 3 ; | 220℃ > オフセット発生温度 | |

【0062】

(クリーニング性)

上記複写機にて22℃、相対湿度55%で5000枚の連続複写を行った後の、感光体の汚染性を目視評価した。

【0063】

| | |
|-----|-----------|
| 1 ; | 全く汚れていない。 |
| 2 ; | 僅かに汚れている。 |
| 3 ; | かなり汚れている。 |

【0064】

(保存性)

温度40℃、相対湿度60%の環境条件下にトナーを24時間放置後、150メッシュのふるいに5gのせ、パウダーテスター(細川粉体工学研究所)の加減抵抗機を目盛りを3にして、1分間振動を加える。振動後の150メッシュのふるいの上に残った質量を測定し、残存質量比を求めた。

【0065】

- 1 ; 25%より小さい
- 2 ; 25%以上40%以下
- 3 ; 40%より大きい

【0066】

(樹脂の製造方法)

樹脂としてポリエステル系樹脂を用いた。その製造例を示す。

樹脂A-1-1;

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、商品名アクトコールKB300(三井化学株式会社製ビスフェノールA誘導体)24.0mol、エチレングリコール(EG)56.0mol、トリエチレングリコール(TEG)4.0mol、テレフタル酸(TPA)83.5mol、安息香酸(Benz A)18.3molを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら180~240℃で脱水縮重合し樹脂A-1-1を得た。該樹脂のTgは45℃、水酸基価は22.0mg-KOH/g、酸価は2.1KOH mg/g、数平均分子量は2800、重量平均分子量は15600であった。

【0067】

樹脂A-1-2;

KB300を28.5mol、EGを66.5mol、トリメチロールプロパン(TMP)5.0mol、TPAを96.5mol、Benz Aを25.5molとした以外は樹脂A-1-1と同様の方法で樹脂A-1-2を得た。該樹脂のTgは50.5℃、水酸基価は3.0KOH mg/g、酸価は24.7KOH mg/g、数平均分子量は2400、重量平均分子量は6000であった。

【0068】

樹脂A-1-3;

KB300を24.0mol、TMPを12.0mol、EGを56.0mol、TEGを8.0mol、TPAを85.0molとした以外は樹脂A-1-1と同様の方法で樹脂A-1-3を得た。反応生成物のTgは36.6℃、水酸基価は87.8KOH mg/g、酸価は12.8KOH mg/g、数平均分子量は1830、重量平均分子量は6330であった。

【0069】

樹脂A-1-4;

EGを66.0mol、ジエチレングリコール(DEG)24.0mol、TEGを10mol、TPAを60.0mol、イソフタル酸20mol、5-スルホイソフタル酸10.0molとした以外は樹脂A-1-1と同様の方法で樹脂A-1-4を得た。反応生成物のTgは49.4℃、水酸基価は6.5KOH mg/g、酸価は2.5KOH mg/g、数平均分子量は2400、重量平均分子量は55000であった。

【0070】

樹脂A-2-1;

上記のように得られた樹脂A-1-1;70質量部、樹脂A-1-4;30質量部の混合物を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にトリレンジイソシアネート(TDI)3.0質量部を供給して更に混練して樹脂A-2-1を得た。得られた樹脂のTgは62.0℃であった。

【0071】

樹脂A-2-2;

上記のように得られた樹脂A-1-2;55質量部、樹脂A-1-3;15質量部、

樹脂A-1-4; 30質量部の混合物を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.4質量部を供給して、更に混練して樹脂A-2-2を得た。得られた樹脂のT_gは52.0℃であった。

【0072】

樹脂A-2-3;

上記のように得られた樹脂A-1-2; 70質量部、樹脂A-1-3; 30質量部の混合物を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部を供給して、更に混練して樹脂A-2-2を得た。得られた樹脂のT_gは54.0℃であった。

【0073】

実施例1

樹脂A-2-1を91質量部に対してカーボンプラックREGAL330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製）5質量部及び精製カルナバワックス1号粉末（日本ワックス株式会社製）3質量部及び帯電調整剤BONTRON S-34（オリエント化学工業株式会社製）1質量部をヘンシェルミキサーにて分散混合した。これを二軸混練機PCM30-41.5（株式会社池貝製）に3.6kg/hrで供給し、140℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を960g/hrで連続的に供給して微粒子水性分散体を得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.29μmであった。この微粒子水性分散体の固形分を20質量%となるように調整した。この微粒子水性分散体300gと2重量%水酸化ナトリウム水溶液400gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX（エムテック株式会社製）にて30℃にて30分攪拌混合し所定の粒径に会合せしめた。その後、蒸留水800gを添加し90℃で6時間保持して熱融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。この様にして得られた固形分100質量部に対し、疎水性シリカ（エアロジルR972 日本エアロジル社製）0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は7.5μmであった。このトナーを、市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定し、更に熱ローラの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性試験を行った。それらの結果を表1に示す。

【0074】

実施例2

樹脂A-2-1の代わりに樹脂A-2-2を用い、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を1.5質量%とした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.30μmであり、トナーの体積50%平均粒径は6.2μmであった。

【0075】

実施例3

樹脂A-2-1; 91質量部の代わりに樹脂A-2-3; 64質量部、乳化助剤WR-901（日本合成化学工業株式会社製）27質量部を用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.28μmであり、トナーの体積50%平均粒径は6.5μmであった。

【0076】

実施例4

樹脂A-2-1; 91質量部の代わりに樹脂A-2-3; 64質量部、乳化助剤WR-960（日本合成化学工業株式会社製）27質量部を用い、押出し機のベント部に設けた供給口から0.1N水酸化ナトリウム水溶液を960g/hrで連続的に供給して微粒子水性分散体を得た以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.35μmであり、トナーの体積50%平均粒径は7.5μmであった。

【0077】

実施例5

樹脂 A-2-1; 91 質量部の代わりに樹脂 A-2-3; 81 質量部、乳化助剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 質量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.31\mu\text{m}$ であり、トナーの体積 50% 平均粒径は $6.2\mu\text{m}$ であった。

【0078】

実施例 6

樹脂 A-2-2; 99 質量部、帯電調整剤 BONTRON S-34 (オリエント化学工業株式会社製) 1 質量部をヘンシェルミキサーにて分散混合した。その後、二軸混練機 PCM 30-41.5 (株式会社池貝製) に 3.6kg/hr で供給し 140°C で溶融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を 960g/hr で連続的に供給して微粒子水性分散体を得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.23\mu\text{m}$ であった。この微粒子水性分散体の固形分を 20 質量% となるように調整した。また、精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 20.0 質量部、ネオペレックス F-25 (花王社製) 2.0 質量部、イオン交換水 78.0 質量部を 140°C に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5\text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積 50% 平均粒径は $0.12\mu\text{m}$ であった。また、カーボンブラック REGAL330R (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 20.0 質量部、ネオペレックス F-25 (花王社製) 5.0 質量部、イオン交換水 75.0 質量部を混合し、本田電子 (株) 製超音波洗浄機 W-113 にて発振周波数 28kHz で 10 分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積 50% 平均粒径は $0.15\mu\text{m}$ であった。この微粒子水性分散体 270g、着色剤分散液 20g、離型剤分散液 10g と 2 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 400g をステンレスフラスコに入れ CLEARMIX (エムテック株式会社製) にて 30°C にて 30 分攪拌混合し、所定の粒径に会合せしめた。その後、蒸留水 800g を添加し 90°C で 6 時間保持して熱融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (エアロジル R972 日本エアロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $6.5\mu\text{m}$ であった。このトナーを市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定し、更に熱ローラの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性試験を行った。

【0079】

比較例 1

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水 47.6 質量部、スチレン 37.0 質量部、n-ブチルアクリレート 3.0 質量部、アクリル酸 0.6 質量部、ドデカンチオール 2.4 質量部、4 臭化炭素 0.4 質量部、ネオペレックス F-25 (花王社製) 4.0 質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し 10 分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム 0.4 質量部を溶解したイオン交換水 5.0 質量部を投入し、窒素置換を行った。フラスコを攪拌しながら 70°C にて、5 時間乳化重合を行った。これにより、体積 50% 平均粒径 0.16nm 、 $T_g 59^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 12000 のスチレン系樹脂分散液 1 を得た。また、5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水 50.2 質量部、スチレン 28.0 質量部、n-ブチルアクリレート 12.0 質量部、アクリル酸 0.8 質量部、ネオペレックス F-25 (花王社製) 4.0 質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し 10 分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム 0.3 質量部を溶解したイオン交換水 5.0 質量部を投入し、窒素置換をおこなった。フラスコを攪拌しながら 70°C にて、5 時間乳化重合を行った。これにより、体積 50% 平均粒径 105nm 、 $T_g 53^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 55 万のスチレン系樹脂分散液 2 を得た。また、精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 20.0 質量部、ネオペレックス F-25 (花王社製) 2.0 質量部、イオン交換水 78.0 質量部を 140°C に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5\text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液

の体積 50% 平均粒径は $0.12\ \mu\text{m}$ であった。また、カーボンブラック REGAL330R (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 20.0 質量部、ネオペレックス F-25 (花王社製) 5.0 質量部、イオン交換水 75.0 質量部を混合し、本田電子 (株) 製超音波洗浄機 W-113 にて発振周波数 28 kHz で 10 分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積 50% 平均粒径は $0.15\ \mu\text{m}$ であった。上記のスチレン系樹脂分散液 1 を 180 g、スチレン系樹脂分散液 2 を 80 g、着色剤分散液 30 g、離型剤分散液 30 g、サニゾール B50 (花王社製) 1.5 g を丸型フラスコ中でホモミキサーで混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを撹拌しながら 50°C まで加熱した。 50°C で 1 時間保持した。その後、ここにネオペックス F-25 9.0 g を追加した後、フラスコを密閉して、撹拌を継続しながら 105°C まで加熱し、3 時間保持した。室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (エアロジル R972 日本エアロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $6.1\ \mu\text{m}$ であった。このトナーを市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定して熱ローラの汚染性の程度を調べ、また、クリーニング性、保存性試験を行った。

【0080】

比較例 2

樹脂 A-2-1 を 91 質量部に対してカーボンブラック REGAL330R (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 5 質量部及び精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 3 質量部及び帯電調整剤 BONTRON S-34 (オリエント化学工業株式会社製) 1 質量部と酢酸エチル 100 質量部をボールミルで 48 時間分散した。これをステンレスフラスコに蒸留水 100 質量部入れ CLEARMIX (エムテック株式会社製) にて撹拌しながら上記分散液 50 質量部をゆっくり投入して混合懸濁した。その後減圧下で溶媒を除去し、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (エアロジル R972 日本エアロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $11.3\ \mu\text{m}$ であった。このトナーを市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定して熱ローラの汚染性の程度を調べ、また、クリーニング性、保存性試験を行った。

【0081】

【表 1】

| 実施例 / 比較例 No. | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 定着性 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 耐オフセット性 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 |
| クリーニング性 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 保存性 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

【0082】

本発明の微粒子水性分散体及び該微粒子水性分散体を会合、融着することにより得られるトナーは優れた定着性、耐オフセット性、クリーニング性、保存性を有することを確認した。

【書類名】要約書**【要約】****【課題】**

粒径、粒形が揃い、小粒径に対応することが出来、樹脂設計の自由度が高いトナーを製造する方法を提供すること。特には、架橋樹脂、架橋ポリエステル樹脂でも粒形や粒径の揃ったトナーを製造する方法を提供すること。この際、当然ながら、定着性、耐オフセット性などのトナーとしての性能は維持する必要がある。

【解決手段】

少なくとも樹脂と乳化助剤と、水または塩基性水溶液とを溶融混合して微粒子水性分散体を得る。次いで、これの会合体を形成し、更に必要に応じて熱融着、洗浄、乾燥を行ってトナーを得る。

特願 2 0 0 3 - 3 5 7 1 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社